

⑤

Int. Cl.:

C 07 d, 5/16

A 01 n, 9/20

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



⑤

Deutsche Kl.:

12 q, 24

45 i, 9/20

⑩

⑪

⑪

⑫

⑬

Offenlegungsschrift **2 409 011**

Aktenzeichen: **P 24 09 011.7**

Anmeldetag: **25. Februar 1974**

Offenlegungstag: **5. September 1974**

Ausstellungspriorität: —

⑭

Unionspriorität

⑮

Datum:

1. März 1973

2. März 1973

25. August 1973

⑯

Land:

Japan

⑰

Aktenzeichen:

24645-73

24870-73

95556-73

⑱

Bezeichnung:

2,4-Dimethyl-3-carbox anilido-furanverbindungen, Verfahren zur Herstellung derselben und Pflanzenschutzmittel mit einem Gehalt derselben

⑲

Zusatz zu:

—

⑳

Ausscheidung aus:

—

㉑

Anmelder:

Kumiai Chemical Industry Co., Ltd., Tokio

Vertreter gem. § 16 PatG:

Wächtershäuser, G., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 8000 München

㉒

Als Erfinder benannt:

Tsuchiya, Shigeru, Shimizu, Shizuoka; Suda, Yoshitaka, Shizuoka; Chiyomaru, Isao, Shimizu; Kawada, Seigo, Fujieda; Shizuoka (Japan)

DT 2409011

1A-620

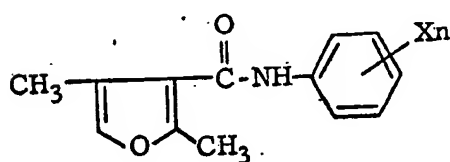
KMC-9-S

KUMIAI CHEMICAL INDUSTRY, COMPANY, LTD. Tokyo, Japan

2,4-Dimethyl-3-carbox anilido-furanverbindungen, Verfahren zur Herstellung derselben und Pflanzenschutzmittel mit einem Gehalt derselben

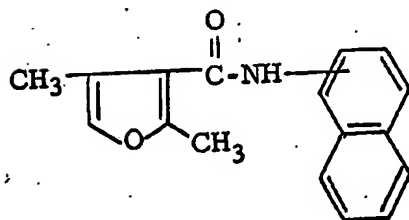
Es ist Aufgabe der Erfindung, Verbindungen zu schaffen, welche als Pflanzenschutzmittel wirksam sind, sowie ein Verfahren zur Herstellung derselben und Pflanzenschutzmittel mit einem Gehalt derselben.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch 2,4-Dimethyl-3-carbox anilido-furanverbindungen der nachstehenden Formeln (II) oder (III) gelöst



(II)

oder

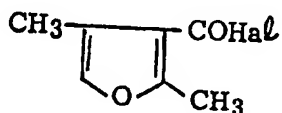


(III)

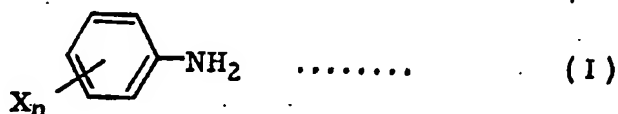
wobei X ein Halogenatom oder eine Alkyl-, Hydroxyl-, Alkoxy-, Alkenyloxy-, Alkynyloxy-, Trifluormethyl-, Phenyl-, Cyano- oder Acetylgruppe oder eine mit Metall substituierte Hydroxylgruppe bedeutet oder eine Kombination dieser Gruppen und Atome

und wobei n eine ganze Zahl von 1 bis 3 bedeutet.

Zur Herstellung dieser Furanverbindungen bringt man 2,4-Dimethyl-3-furoyl-halogenid der Formel

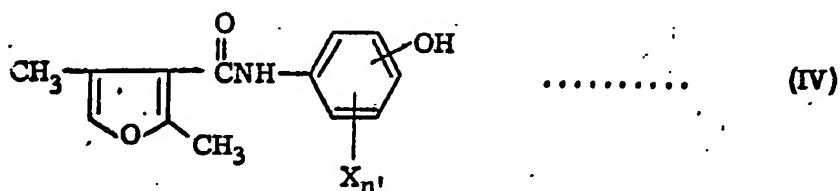


mit einem Naphthylamin oder einem substituierten Anilin der Formel (I)



wobei X die oben angegebene Bedeutung hat in Gegenwart eines salzsäureabfangenden Mittels (Base) zur Umsetzung.

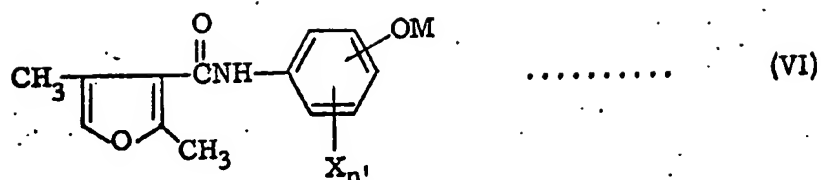
Daran anschließend kann das gegebenenfalls gebildete 2,4-Dimethyl-3-hydroxy-carboxanilido-furan der Formel



mit einem Alkalimetall oder mit einem Alkalimetallhydroxyd der Formel

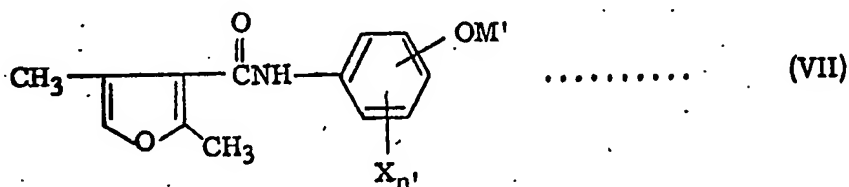


umgesetzt werden, wobei das nachstehende Phenolsalz gebildet wird



wobei M ein Metallion und insbesondere ein Alkalimetallion bedeutet und wobei X die oben angegebene Bedeutung hat und n' 0 oder 1 bedeutet.

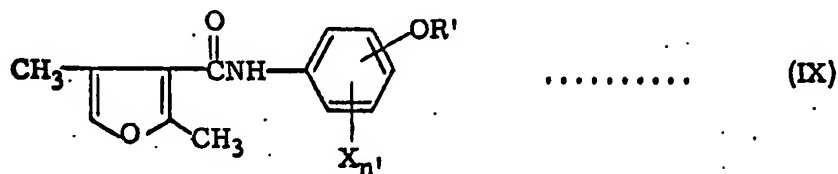
Die nachstehende Formel (VII)



vereinigt die Formeln (IV) und (VI). Dabei bedeutet M' ein Wasserstoffatom oder ein Alkalimetallatom. Diese Verbindungen können mit einem Alkylhalogenid, einem Alkenylhalogenid oder einem Alkynylhalogenid der Formel

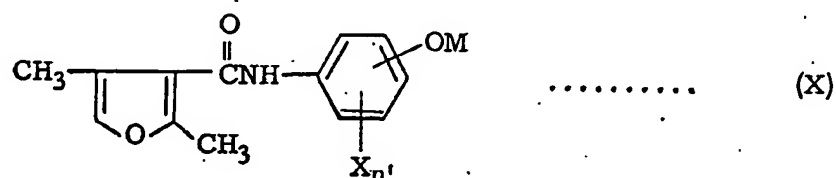


umgesetzt werden, wobei R' eine Alkylgruppe, eine Alkenylgruppe oder eine Alkynylgruppe bedeutet und wobei Y ein Halogenatom bedeutet, und zwar in Gegenwart einer Base, falls es sich bei M' um ein Wasserstoffatom handelt. Dabei wird eine 2,4-Dimethyl-3-carboxanilido-furanverbindung der Formel (IX)



gebildet, wobei X, n' und R' die oben angegebene Bedeutung haben,

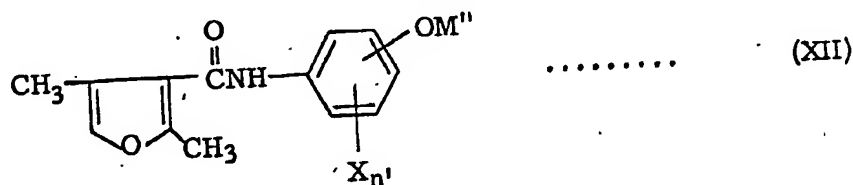
Ferner können 2,4-Dimethyl-3-carboxanilido-furanverbindungen der Formel (X)



mit einem anorganischen oder einem organischen Metallsalz der Formel



umgesetzt werden, wobei M'' ein Metallatom außer einem Alkalimetallatom und X' ein Halogenatom, einen anorganischen Säurerest oder einen organischen Säurerest bedeutet und wobei n'' eine ganze Zahl bedeutet, welche durch die Valenz des Metallatoms oder das Verhältnis von M'' zu X' definiert ist. Dabei wird ein Derivat der nachstehenden Formel (XII) gebildet:



wobei X, n', M'' die oben angegebene Bedeutung haben.

Die gegebenenfalls Teil des Herstellungsverfahrens bildende Verätherung kann vorzugsweise in Methastellung des Benzolrings vorgenommen werden.

Im folgenden soll das Verfahren zur Herstellung der 2,4-Dimethyl-3-carboxanilido- oder -carboxnaphthylamido-furanverbindungen näher erläutert werden.

Herstellungsweise 1

2,4-Dimethyl-3-carboxanilido-furan oder 2,4-Dimethyl-3-carboxnaphthylamido-furan der Formeln (II) oder (III) werden durch Umsetzung von 2,4-Dimethyl-3-furoylhalogenid mit Naphthylamin oder mit einem substituierten Anilin der Formel (I) in Gegenwart eines Dehydrohalogenierungsmittels (Base) umgesetzt.

Herstellungsweise 2

2,4-Dimethyl-3-carboxanilido-furan der Formel (VI) wird durch Umsetzung von 2,4-Dimethyl-3-hydroxycarboxanilido-furan der Formel (IV) mit einem Alkalimetall oder einem Alkalimetallhydroxyd der Formel (V) umgesetzt.

Herstellungsweise 3

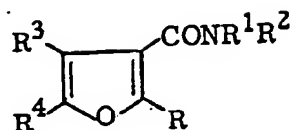
Das 2,4-Dimethyl-3-carboxanilido-furan der Formel (IX) wird durch Umsetzung eines 2,4-Dimethyl-3-carboxanilido-furans der Formel (VII) mit einem Alkylhalogenid, einem Alkenylhalogenid oder einem Alkynylhalogenid der Formel (VIII) umgesetzt, und zwar falls es sich bei M' um ein Wasserstoffatom handelt in Gegenwart einer Base.

Herstellungsweise 4

2,4-Dimethyl-3-carboxanilido-furan der Formel (XII) wird durch Umsetzung eines 2,4-Dimethyl-3-carboxanilido-furans der Formel (X) mit einem Metallsalz einer anorganischen oder organischen Säure der Formel (XI) hergestellt.

Die Herstellung der 3-Carboxanilido-furanverbindungen ist in Chemical Abstract, Band 73, 98933 m und Band 73, 108740 n beschrieben sowie in den deutschen Patentanmeldungen Nr. 2 006 471 und Nr. 2 006 472.

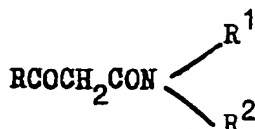
Furan-3-carboxamid der Formel



wobei R, R¹, R³, R⁴ Wasserstoffatome oder Alkylgruppen bedeuten, und wobei R² eine Alkylgruppe oder Arylgruppe bedeutet können durch Umsetzung von



mit



in Gegenwart von Aluminiumchloridkatalysatoren in einem Lösungsmittel, wie z. B. Benzol, hergestellt werden. Diese Furan-3-carboxamide wurden als Schädlingsbekämpfungsmittel vorgeschlagen, da sie gegen in der Landwirtschaft schädliche Pilze und Bakterien wirksam sind, z. B. gegen den Bohnenrost, den Gerstenflugbrand (*Ustilago tritici*) oder Küchenschaben, oder Moskitos oder gegen Nematoden.

Die 2,4-Dimethyl-3-carboxanilido-furane wurden bisher nicht beschrieben. Sie haben eine überlegende Wirkung als Schädlingsbekämpfungsmittel. Ferner haben sie ein ausgezeichnetes antimikrobielles Spektrum im Vergleich zu den Verbindungen der deutschen Patentanmeldung Nr. 2 006 471 und Nr. 2 006 472 oder im Vergleich zu anderen herkömmlichen Verbindungen, wie z. B. 5,6-Dihydro-2-methyl-1,4-oxazin-3-carboxanilid oder einer oxydierten Verbindung desselben. 2,4-Dimethyl-3-carboxanilido-furanverbindungen und 2,4-Dimethyl-3-carboxnaphthyl-amido-furanverbindungen der Formeln (II) bzw. (III) sind wirksam zur Inhibierung verschiedener Pflanzenkrankheiten und ins-

besondere der Reisscheidenkrankheit (*Pellecularia sukaki* oder (*Piricularia sukaki*), der bakteriellen Reisblattkrankheit, des Gersten- oder Weizenrosts, der Tomatenblattkrankheit (leaf blight), der Gurkenanthraknose, der Stengelfäule der weißen Bohne, der *Alternaria*-Blattbräune (Flecken) bei Apfelbäumen und des Apfelmehltaus sowie der Phomafäule bei Orangen und insbesondere sind sie auch gegen Bodenkrankheiten, wie *Rhizoctonia*, *Fusarium*, *Verticillium*-Welkkrankheit und *Fusarium*-Welkkrankheit der Tomaten wirksam. Darüber hinaus eignen sie sich zur Bekämpfung von Saatkrankheiten, wie *Rhizoctonia*, *Fusarium* und Gerstenbrand.

Die 2,4-Dimethyl-3-(m-substituiert-carboxanilido)-furane zeigen die größte Wirksamkeit und insbesondere zur Verhinderung und Bekämpfung der Reisblattscheidenkrankheit. Die Verbindungen können durch Streuen oder Sprühen oder Spritzen angewandt werden. Ferner können sie auch auf eine Wasseroberfläche gegeben werden. Darüber hinaus eignen sie sich zur Bodenbehandlung. Die Wirkung hält eine lange Zeit an. Diese Verbindungen zeigen eine Permeabilität in Pflanzen. Die Toxizität gegenüber Warmblütern ist gering, so daß noch bei einer oralen Dosis von 1000 mg/kg Mäusen keine Störungen beobachtet werden. Im folgenden soll die Herstellung dieser Verbindung im einzelnen erläutert werden.

Als substituierte Aniline der Formel (I) können in Herstellungsweise (1) die nachfolgenden Verbindungen eingesetzt werden: 0, m, p-Toluidin; 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4-, 3,5-Xylidin; 2,4,5-, 2,4,6-Trimethylanilin; 2-Äthylanilin; 3-Äthylanilin, 2,6-Diäthylanilin; 3-Isopropylanilin; o-, m-, p-Anisidin; 2,4-, 2,5-, 3,5-Dimethoxyanilin; o-, m-, p-Phenetidin; o-, m-, p-Propoxyanilin; o-, m-, p-Isobutoxyanilin; o-, m-, p-Butoxyanilin; o-, m-, p-Isopropoxyanilin; o-, m-, p-sec-Butoxyanilin; o-m-, p-t-Butoxyanilin; o-, m-, p-Hexyloxyanilin; o-, m-, p-Isohexyloxyanilin; o-, m-, p-Octyloxyanilin; o-, m-, p-Allyloxyanilin; o-, m-, p-Propargyloxyanilin; 4-Methyl-2-methoxyanilin; o-, m-, p-Hydroxyanilin; o-, m-, p-Chloranilin;

o-, m-, p-Bromanilin; 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4-, 3,5-Dichloranilin; 2,4,5-, 2,4,6-Trichloranilin; 2,4,6-Tribromanilin; 2-Methyl-3-chloranilin; 2-Methyl-4-chloranilin; o-, m-, p-Trifluormethylanilin; 2-Chlor-5-trifluormethylanilin; α -, β -Naphthylamin; o-, p-Phenylanilin; 2-Äthoxy-5-methylanilin; 2-Propoxy-5-methylanilin; 2-Hydroxy-3-methylanilin; p-Cyanoanilin und p-Acetylanilin oder dgl.

Als Dehydrohalogenierungsmittel kommen organische oder anorganische Basen in Frage, z. B. Aniline und tertiäre Amine, wie Triäthylamin, Trimethylamin, Dimethylanilin, Diäthylanilin, Pyridin, N-Methylmorpholin oder dgl. sowie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Natriumbicarbonat oder dgl. Als Lösungsmittel kommen inerte Lösungsmittel für 2,4-Dimethyl-3-furoylhalogenid oder die Aniline der Formel (I) in Frage, wie Benzol, Toluol, Xylol, Aceton, Methyläthylketon, Äther, Dioxan, Acetonitril, Dichloräthan oder dgl.

Die Reaktion verläuft glatt bei Zimmertemperatur. Die Reaktionsdauer kann jedoch durch Erhitzen verkürzt werden. Die Temperatur liegt vorzugsweise bei 0 - 200 und insbesondere bei 0 - 150 und speziell bei Zimmertemperatur bis 120 °C.

Bei der Herstellung (2) kann das Alkalimetallhydroxyd der Formel (V) Natriumhydroxyd, Kaliumhydroxyd, Lithiumhydroxyd, oder dgl. sein. Als Lösungsmittel kommen Wasser oder Alkohole in Frage, wie Methanol, Äthanol oder Ketone, wie Aceton oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol, Xylol und

Äther, wie Acetonitril oder dgl. Wenn Alkalimetall verwendet wird, so eignen sich als Lösungsmittel ein aromatischer Kohlenwasserstoff oder ein Äther oder eine Lösungsmittelmischung aus einem aromatischen Kohlenwasserstoff oder einem Äther und einem Alkohol oder einem wasserfreien Alkohol. Es ist ferner möglich, das Alkalimetall mit einem Alkohol umzusetzen, um so ein Alkoholat für die Reaktion zu bilden.

Ferner kann auch Natriumnitrat eingesetzt werden.

Bei der Herstellungsweise (3) kommen als Alkylhalogenide der Formel (VIII) Methylbromid, Äthylbromid, Propyljodid, Isopropyljodid, Butylchlorid, Isobutylbromid, sec-Butyljodid, t-Butylbromid, Amylbromid, Amylchlorid, Heptyljodid, Octyljodid, Allylbromid, Propargylchlorid oder dgl. in Frage.

Als Dehydrohalogenierungsmittel (Basen) kommen tertiäre Amine und anorganische Carbonate gemäß Herstellungsweise (1) in Frage. Die Lösungsmittel können die gleichen sein wie bei Herstellungsweise (1). Wenn M in Formel (VI) ein Alkalimetall ist, so kommen als Lösungsmittel Wasser, Alkohole, oder Ketone wie Aceton in Frage. Hinsichtlich der Temperatur gelten die oben gemachten Angaben. Insbesondere kann die Reaktion bei Zimmertemperatur oder zur Verkürzung der Reaktionsdauer bei einer erhöhten Temperatur durchgeführt werden.

Bei der Herstellungsweise (4) kommen als anorganische Salze der Formel (XI) Calciumchlorid, Bariumacetat, Kupfersulfat, Magnesiumchlorid, Zinknitrat, Magnesiumsulfat, Eisen-III-Chlorid, Eisen-II-Chlorid, Kobaltacetat, Nickelsulfat, Zinnchlorid, Bleiacetat oder dgl. in Frage. Als Lösungsmittel können Wasser oder Alkohole verwendet werden.

Sofern der Benzolring der Formel (II) eine Alkylgruppe oder eine Alkoxygruppe aufweist, so kann diese vorzugsweise 1 - 15, speziell 1 - 10 und insbesondere 1 - 8 Kohlenstoffatome aufweisen. Sie kann verzweigt-kettig oder geradkettig sein. Falls es sich um eine Alkenyloxygruppe oder um eine Alkynyloxygruppe handelt, so kann diese vorzugsweise 3 bis 10 und speziell 3 - 8 und insbesondere 3 - 5 Kohlenstoffatome aufweisen. Insbesondere kann sie 3 oder 4 Kohlenstoffatome aufweisen. Die Halogenatome können vorzugsweise Chlor, Brom, Jod oder Fluor bedeuten und insbesondere Fluor, Chlor, Brom und speziell Chlor oder Brom.

Im folgenden soll die Herstellung typischer Vertreter der erfindungsgemäßen Verbindungsklasse anhand von Beispielen näher erläutert werden.

Beispiel 1

Herstellung von 2,4-Dimethyl-3-(2-methylcarboxanilido)-furan

10,7 g (0,1 Mol) o-Toluidin und 10,1 g (0,1 Mol) Triäthylamin werden in 100 ml Benzol unter Rühren und Kühlen mit Eiswasser aufgelöst. 20 ml Benzollösung von 15,8 g (0,1 Mol) 2,4-Dimethyl-3-furoylchlorid werden tropfenweise zu dieser Lösung unter Rühren gegeben. Da die Reaktion exothermisch ist, wird die Temperatur im Inneren des Reaktionsansatzes auf 20 °C gehalten. Nach dieser Zugabe wird das Kühlbad entfernt und die Reaktion wird bei Zimmertemperatur während 2 h fortgesetzt. Die Reaktionsmischung wird mit Wasser und verdünnter Salzsäure und dann wiederum mit Wasser und dann mit 5%-iger Natriumbicarbonatlösung in Wasser und dann wiederum in Wasser gewaschen. Das Produkt wird mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Benzol wird abgezogen und der erhaltene Festkörper wird aus einer Mischung von Benzol und n-Hexan (1:2) umkristallisiert, wobei 18,4 g des Produkts in Form rosa faseriger Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 130 - 132 °C in einer Ausbeute von 80,3 % erhalten wird.

Beispiel 2

Herstellung von 2,4-Dimethyl-3-(3-methylcarboxanilido)-furan

10,7 g (0,1 Mol) m-Toluidin werden in 70 ml Aceton aufgelöst und 8,4 g (0,1 Mol) Natriumbicarbonat werden unter Rühren zu dieser Lösung gegeben. Die Mischung wird mit Eiswasser gekühlt. 20 ml Acetonlösung mit 15,8 g (0,1 Mol) 2,4-Dimethyl-3-furoylchlorid werden tropfenweise zu der Mischung gegeben. Es tritt eine leicht exotherme Reaktion ein und Kohlendioxidgas wird erzeugt. Nach dieser Zugabe wird das Kühlbad weggenommen und die Reaktion wird bei Zimmertemperatur während 2 h

fortgesetzt. Sodann wird die Reaktionsmischung in Wasser gegossen und das ausgefällte Festprodukt wird abfiltriert und getrocknet und aus einer Mischung von Benzol und n-Hexan (1:2) umkristallisiert, wobei 20,4 g des Produktes in Form blaßgelber Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 117,5 - 118,5 °C in einer Ausbeute von 88,2 % erhalten werden. Das Produkt hat ein IR-Absorptionsspektrum (cm^{-1}) (KBr-Tabletten) bei ν_{NH} 3250(S), und ν_{CO} 1650(S) und 1660(S).

Beispiel 3

Herstellung von 2,4-Dimethyl-3-(3,5-dimethylcarboxanilido)-furan

12,1 g (0,1 Mol) 3,5-Xylidin und 7,9 g (0,1 Mol) Pyridin werden in 120 ml Äther unter Rühren und Kühlung mit Eiswasser aufgelöst. 20 ml einer Ätherlösung von 15,8 g (0,1 Mol) 2,4-Dimethyl-3-furoylchlorid werden tropfenweise zu dieser Lösung unter Rühren gegeben. Da die Reaktion exothermisch verläuft, wird die Innentemperatur des Reaktionsansatzes auf 20 °C gehalten. Nach beendeter Zugabe wird die Reaktion noch 2 h bei Zimmertemperatur fortgesetzt. Nach der Reaktion wird das Produkt mit Wasser, verdünnter Salzsäure, Wasser, 5%-iger wässriger Natriumbicarbonatlösung und Wasser in dieser Reihenfolge gewaschen und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Sodann wird der Äther abgezogen und der erhaltene Festkörper wird aus Methanol umkristallisiert, wobei 19,6 g des Produkts in Form blaßgelber flockiger Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 149 - 152 °C in einer Ausbeute von 80,6 % erhalten wird.

Beispiel 4

Herstellung von 2,4-Dimethyl-3-(2-äthylcarboxanilido)-furan

12,1 g (0,1 Mol) o-Äthylanilin und 12,1 g (0,1 Mol) N,N-Dimethylanilin werden in 100 ml Benzol unter Rühren und Kühlung mit Eiswasser aufgelöst. 20 ml Benzollösung von 15,8 g (0,1 Mol) 2,4-Dimethyl-3-furoylchlorid werden tropfenweise zu der Lösung unter Rühren gegeben. Da die Reaktion exotherm verläuft,

wird die Innentemperatur des Reaktionsansatzes auf 20 °C gehalten. Nach der Zugabe wird die Reaktionsmischung allmählich auf 40 °C erhitzt und während 1 h bei dieser Temperatur ausreagiert. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionsmischung mit Wasser gewaschen, und dann mit verdünnter Salzsäure und wiederum mit Wasser und dann mit 5%-iger Natriumbicarbonatlösung in Wasser und dann wiederum mit Wasser in dieser Reihenfolge. Das Produkt wird über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und das Benzol wird abgezogen. Der erhaltene Festkörper wird aus 90 % Methanol umkristallisiert. Man erhält 21,0 g des angestrebten Produkts in Form eines weißen pulverigen Materials mit einem Schmelzpunkt von 108 - 111 °C in einer Ausbeute von 86,5 %.

Beispiel 5

Herstellung von 2,4-Dimethyl-3-(3-hydroxycarboxanilido)-furan

10,9 g (0,1 Mol) 3-Hydroxyanilin werden in 150 ml Aceton aufgelöst und 8,4 g (0,1 Mol) Natriumbicarbonat werden unter Kühlung zu der Lösung gegeben. 15,9 g (0,1 Mol) 2,4-Dimethyl-3-furoylchlorid werden tropfenweise unter Rühren zu dieser Lösung gegeben. Nach dieser Zugabe wird die Reaktionsmischung bei Zimmertemperatur noch während 5 h gerührt. Die Reaktionsmischung wird sodann in Eiswasser gegossen und mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Die ausgeschiedenen Kristalle werden abfiltriert und mit Wasser gewaschen und getrocknet und danach wird das Produkt aus einer Mischung von Methanol und Wasser umkristallisiert, wobei 21,3 g des angestrebten Produktes in einer Ausbeute von 92,0 % in Form weißer Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 147 - 148 °C erhalten werden.

Beispiel 6

Herstellung von 2,4-Dimethyl-3-(2-äthoxycarboxanilido)-furan

13,7 g (0,1 Mol) 2-Äthoxyanilin und 7,9 g (0,1 Mol) Pyridin werden in 100 ml Benzol aufgelöst und die Lösung wird mit

Eiswasser gekühlt. Ferner werden 20 ml Benzollösung von 15,8 g (0,1 Mol) 2,4-Dimethyl-3-furoylchlorid tropfenweise zu der erhaltenen Lösung unter Rühren gegeben, wobei die Temperatur auf 20 °C gehalten wird und nach dieser Zugabe wird die Reaktion noch bei Zimmertemperatur während 2 h fortgesetzt, wobei die Reaktionsmischung mit Wasser, verdünnter Salzsäure, Wasser, 5%-iger Natriumbicarbonatlösung in Wasser und Wasser in dieser Reihenfolge gewaschen wird. Das erhaltene Produkt wird über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Benzol wird abgezogen und der erhaltene Festkörper wird aus 90%-igem Methanol umkristallisiert, wobei 23,0 g des angestrebten Produktes in Form blaßgelber nadelartiger Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 71,5 - 73,5 °C in einer Ausbeute von 88,7 % erhalten werden.

Beispiel 7

Herstellung von 2,4-Dimethyl-3-(3-methoxycarboxanilido)-furan

12,3 g (0,1 Mol) m-Anisidin und 8,4 g (0,1 Mol) Natriumbicarbonat werden in 100 ml Aceton aufgelöst und die Lösung wird mit Eiswasser gekühlt, worauf eine Lösung von 15,8 g (0,1 Mol) 2,4-Dimethyl-3-furoylchlorid in 20 ml Aceton tropfenweise zu der erhaltenen Lösung unter Rühren gegeben wird, wobei die Innentemperatur des Reaktionsansatzes auf 20 °C gehalten wird, da die Reaktion exotherm verläuft. Nach Zugabe wird die Reaktion noch während 2 h bei Zimmertemperatur fortgesetzt und die Reaktionsmischung wird in 200 ml Wasser gegossen und die ausgeschiedenen Kristalle werden abfiltriert, getrocknet und aus einer Mischung von Benzol und n-Hexan (1:2) umkristallisiert, wobei 23,0 g weißer flockiger Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 120 - 123 °C in einer Ausbeute von 93,9 % erhalten werden. IR cm^{-1} (KBr-Tabletten) ν_{NH} 3290(S), ν_{CO} 1642(S), 1602 (S).

Beispiel 8

Herstellung von 2,4-Dimethyl-3-(2,5-dimethoxycarboxanilido)-furan

15,3 g (0,1 Mol) 2,5-Dimethoxyanilin und 10,1 g (0,1 Mol) Triäthylamin werden in 120 ml Benzol unter Rühren und Kühlung mit Eiswasser aufgelöst, worauf eine Lösung von 15,8 g (0,1 Mol) 2,4-Dimethyl-3-furoylchlorid in 20 ml Benzol tropfenweise unter Rühren zu der Lösung gegeben wird, wobei die Reaktionstemperatur im Inneren des Reaktionsansatzes auf 20 °C gehalten wird, da die Reaktion exotherm verläuft. Sodann wird die Reaktion bei Zimmertemperatur noch während 2 h fortgesetzt. Die Reaktionsmischung wird mit Wasser, verdünnter Salzsäurelösung, Wasser, 5%-iger wässriger Natriumbicarbonatlösung und Wasser in dieser Reihenfolge gewaschen und die gewaschene Lösung wird über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, worauf das Benzol abgezogen wird und der erhaltene Festkörper aus Methanol umkristallisiert wird. Dabei werden 22,8 g grauer Kristalle mit einem Schmelzpunkt vom 90 - 92 °C erhalten. Die Ausbeute beträgt 83,0 %.

Beispiel 9

Herstellung von 2,4-Dimethyl-3-(2-methoxy-5-methylcarboxanilido)-furan

13,7 g (0,1 Mol) 2-Methoxy-5-methylanilin und 12,1 g (0,1 Mol) N,N-Dimethylanilin werden in 150 ml Aceton unter Rühren und Kühlung mit Eiswasser aufgelöst. 20 ml Acetonlösung enthaltend 15,8 g (0,1 Mol) 2,4-Dimethyl-3-furoylchlorid werden tropfenweise unter Rühren zu dieser Lösung gegeben. Da die Reaktion exotherm ist, wird die Temperatur auf 20 °C gehalten.

Nach dieser Zugabe wird die Reaktionsmischung allmählich auf 50 °C erhitzt und die Reaktion wird während 1 h bei dieser Temperatur fortgesetzt. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionsmischung in 400 ml Wasser gegossen und die ausgeschiedenen Kristalle werden abgetrennt und getrocknet und aus n-Hexan

umkristallisiert, wobei 22,3 g einer blaßbraunen Masse mit einem Schmelzpunkt von 77,5 - 78,5 °C in einer Ausbeute von 86,2 % erhalten werden.

Beispiel 10

Herstellung von 2,4-Dimethyl-3-(2-chlorcarboxanilido)-furan

12,8 g (0,1 Mol) o-Chloranilin und 10,1 g (0,1 Mol) Triäthylamin werden in 100 ml Benzol unter Rühren und Kühlung mit Eiswasser aufgelöst. 20 ml einer Benzollösung von 15,9 g (0,1 Mol) 2,4-Dimethyl-3-furoylchlorid werden tropfenweise zu der Lösung unter Rühren gegeben. Nach dieser Zugabe wird die Reaktion bei Zimmertemperatur während 2 h fortgesetzt. Die Reaktionsmischung wird mit Wasser, verdünnter Salzsäure, Wasser, 5%-iger wässriger Natriumbicarbonatlösung und Wasser in dieser Reihenfolge gewaschen und danach wird das Benzol abgezogen und der erhaltene Festkörper wird aus Methanol umkristallisiert, wobei 21,3 g blaßgelber nadelähnlicher Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 108 - 109,5 °C in einer Ausbeute von 85,0 % erhalten werden.

Beispiel 11

Herstellung von 2,4-Dimethyl-3-(3-chlorcarboxanilido)-furan

12,8 g (0,1 Mol) m-Chloranilin werden in 70 ml Aceton aufgelöst und 8,4 g (0,1 Mol) Natriumbicarbonat werden hinzugegeben. Die Mischung wird mit Eiswasser gekühlt. 20 ml Acetonlösung enthaltend 15,8 g (0,1 Mol) 2,4-Dimethyl-3-furoylchlorid werden tropfenweise zu der Lösung unter Rühren gegeben. Man erhält eine leicht exotherme Reaktion und es wird Kohlendioxydgas entwickelt. Nach dieser Zugabe wird die Reaktion noch bei Zimmertemperatur während 2 h fortgesetzt. Die Reaktionsmischung wird in 200 ml Wasser gegossen und das ausgefällte Produkt wird abfiltriert und getrocknet und aus einer Mischung von Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff (4:1) umkristallisiert, wobei 20,4 g blaßgelbe pulverige Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 114 - 117 °C in einer Ausbeute von 82,0 % erhalten werden.

Beispiel 12

Herstellung von 2,4-Dimethyl-3-(4-bromcarboxanilido)-furan

17,2 g (0,1 Mol) 4-Bromanilin und 12,1 g (0,1 Mol) N,N-Dimethylanilin werden in 100 ml Benzol unter Rühren und Eiskühlung mit Eiswasser aufgelöst und 20 ml einer Benzollösung von 15,8 g (0,1 Mol) 2,4-Dimethyl-3-furoylchlorid werden tropfenweise zu der Lösung unter Rühren gegeben. Nach dieser Zugabe wird die Mischung allmählich erhitzt und die Reaktion wird während 1 h bei 40 °C fortgesetzt. Nach dem Kühlen wird die Reaktionsmischung mit Wasser, verdünnter Salzsäure, 5%-iger wässriger Natriumbicarbonatlösung und Wasser in dieser Reihenfolge gewaschen. Das Benzol wird abgezogen und das Festprodukt wird aus Methanol umkristallisiert und wobei 24,5 g weißer nadelähnlicher Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 69 - 160 °C in einer Ausbeute von 83,5 % erhalten werden.

Beispiel 13

Herstellung von 2,4-Dimethyl-3-(2,4-dichlorcarboxanilido)-furan

16,2 g (0,1 Mol) 2,4-Dichloranilin und 7,9 g (0,1 Mol) Pyridin werden in 120 ml Äther unter Rühren und Kühlung mit Eiswasser aufgelöst. 20 ml Ätherlösung von 15,8 g (0,1 Mol) 2,4-Dimethyl-3-furoylchlorid werden tropfenweise zu der Lösung unter Rühren gegeben. Da die Reaktion exotherm ist, wird die Reaktion bei 20 °C durchgeführt. Nach der Zugabe wird die Reaktion noch 2 h bei Zimmertemperatur fortgesetzt. Danach wird das Produkt mit Wasser, verdünnter Salzsäure, Wasser, 5%-iger wässriger Natriumbicarbonatlösung und Wasser in dieser Reihenfolge gewaschen. Der Äther wird abgezogen und das Festprodukt wird aus Methanol umkristallisiert, wobei man 22,4 g blaßgelbe feine nadelähnliche Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 88,5 - 90 °C in einer Ausbeute von 79,0 % erhält.

Beispiel 14

Herstellung von 2,4-Dimethyl-3-(2-methyl-3-chlorcarboxanilido)-furan

14,7 g (0,1 Mol) 2-Methyl-3-chloranilin werden in 70 ml Aceton aufgelöst und 8,4 g (0,1 Mol) Natriumbicarbonat werden hinzugegeben und die Mischung wird mit Eiswasser gekühlt. 20 ml einer Acetonlösung von 15,8 g (0,1 Mol) 2,4-Dimethyl-3-furoylchlorid werden tropfenweise unter Rühren zu der Lösung gegeben. Man erhält eine leicht exotherme Reaktion und Kohlendioxydgas wird entwickelt.

Nach dieser Zugabe wird die Reaktion noch bei Zimmertemperatur während 2 h fortgesetzt. Die Reaktionsmischung wird in 200 ml Wasser gegossen und das ausgefällte Produkt wird abfiltriert und mit Methanol gewaschen und getrocknet. Man erhält 22,7 g des angestrebten Produkts in Form weißer pulveriger Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 128 - 132 °C. Die Ausbeute beträgt 86,6 %.

Beispiel 15

Herstellung von 2,4-Dimethyl-3-(3-trifluormethylcarboxanilido)-furan

16,1 g (0,1 Mol) m-Trifluormethylanilin und 7,9 g (0,1 Mol) Pyridin werden in 150 ml Benzol aufgelöst und das Ganze wird mit Eiswasser gekühlt. 20 ml Benzollösung von 15,9 g (0,1 Mol) 2,4-Dimethyl-3-furoylchlorid werden tropfenweise unter Rühren zu der Lösung gegeben. Nach dieser Zugabe wird die Reaktion bei Zimmertemperatur während 2,5 h unter Rühren fortgesetzt und die Reaktionsmischung wird mit Wasser gewaschen, um das Pyridinhydrochlorid zu entfernen, worauf das Produkt über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet wird und das Benzol abgezogen wird, wobei 28,3 g eines braunen Festprodukts erhalten werden. Dieses Produkt wird aus einer Mischung von Methanol und Wasser umkristallisiert und man erhält 27,0 g des angestrebten Produkts in Form gelber nadelähnlicher Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 103,5 - 104,5 °C in einer Ausbeute von 96,0 %.

Beispiel 16

Herstellung von 2,4-Dimethyl-3-(2-chlor-5-trifluormethyl-carboxanilido)-furan

19,5 g (0,1 Mol) 2-Chlor-5-trifluormethylanilin werden in 100 ml Aceton aufgelöst und 8,4 g (0,1 Mol) Natriumbicarbonat werden unter Kühlung mit Eiswasser zu dieser Lösung gegeben. 30 ml einer Acetonlösung von 15,8 g (0,1 Mol) 2,4-Dimethyl-3-furoylchlorid werden tropfenweise unter Rühren zu der Lösung gegeben. Man erhält eine leicht exotherme Reaktion und Kohlendioxydgas wird entwickelt. Nach der Zugabe wird die Reaktion bei Zimmertemperatur während 2,5 h fortgesetzt. Die Reaktionsmischung wird in 500 ml Wasser gegossen und das ausgefällte Produkt wird abfiltriert und getrocknet und aus Methanol umkristallisiert, wobei 25,4 g des angestrebten Produkts in Form weißer nadelähnlicher Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 112 - 115 °C in einer Ausbeute von 80,2 % erhalten werden.

Beispiel 17

Herstellung von 2,4-Dimethyl-3-(2-phenylcarboxanilido)-furan

16,9 g (0,1 Mol) o-Biphenylamin werden in 200 ml Benzol aufgelöst und 10,1 g (0,1 Mol) Triäthylamin werden hinzugegeben und die Mischung wird mit Eiswasser gekühlt. 15,9 g (0,1 Mol) 2,4-Dimethyl-3-furoylchlorid werden tropfenweise unter Rühren zu der Lösung gegeben. Danach wird das ganze noch 3 h bei Zimmertemperatur weitergerührt und das erhaltene Produkt wird mit Wasser gewaschen, und danach mit verdünnter Salzsäure und danach wiederum mit Wasser in dieser Reihenfolge. Sodann wird die Lösung über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Benzol wird abgezogen und das erhaltene Produkt wird im Vakuum destilliert, wobei 25,8 g einer gelben viskosen Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 167 - 168 °C/0,02 mmH erhalten werden. Die Ausbeute liegt bei 88,6 %.

Beispiel 18

Herstellung von 2,4-Dimethyl-3-(carboxa- α -naphthylamido)-furan
14,3 g (0,1 Mol) α -Naphthylamin werden in 150 ml Aceton aufgelöst und 8,4 g (0,1 Mol) Natriumbicarbonat werden hinzugegeben. 15,9 g (0,1 Mol) 2,4-Dimethyl-3-furoylchlorid werden tropfenweise zu der Lösung bei Zimmertemperatur unter Rühren gegeben. Das Reaktionsprodukt wird ausgefällt. Nach beendeter Zugabe wird die Reaktionsmischung noch 3 h weiter gerührt und dann in 80 ml Wasser gegossen. Das ausgefällte Produkt wird abfiltriert und aus Methanol umkristallisiert, wobei 24,5 g weißer flockiger Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 151 °C in einer Ausbeute von 92,3 % erhalten werden.

Beispiel 19

Herstellung von 2,4-Dimethyl-3-(3-natrium-oxycarboxanilido)-furan

23,1 g (0,1 Mol) 2,4-Dimethyl-3-(3-hydroxycarboxanilido)-furan werden zu 120 ml Methanollösung von 2,3 g (0,1 Mol) metallischem Natrium gegeben und die Mischung wird bei Zimmertemperatur während 4 h umgerührt. Das Methanol wird abgezogen und man erhält 25,3 g eines blaßbraunen Pulvers. Das Produkt beginnt bei 110 °C zu schmelzen und ist bei 170 °C vollständig geschmolzen. Die Ausbeute beträgt 100 %.

Beispiel 20

Herstellung von 2,4-Dimethyl-3-(3-natrium-oxycarboxanilido)-furan

23,1 g (0,1 Mol) 2,4-Dimethyl-3-(3-hydroxycarboxanilido)-furan werden zu 200 ml 0,5 N Natriumhydroxydlösung (wässrig) aufgelöst und die Mischung wird während 24 h so gehalten. Die Lösung wird im Verdampfer eingeeengt und getrocknet, wobei man 25,3 g eines blaßbraunen Pulvers erhält. Die Ausbeute beträgt 100 %. Das Produkt beginnt bei 120 °C zu schmelzen und ist bei 170 °C vollständig geschmolzen.

Beispiel 21

Herstellung von 2,4-Dimethyl-3-(3-methoxacboxanilido)-furan
23,1 g (0,1 Mol) 2,4-Dimethyl-3-(3-hydroxycarboxanilido)-furan werden zu 300 ml wasserfreiem Äthanol gegeben, welches 3,9 g (0,1 Mol) metallisches Kalium enthält und die Mischung wird bei Zimmertemperatur während 4 h gerührt. 14,1 g (0,1 Mol) Methyljodid werden zu der Lösung gegeben und die Mischung wird bei 40 °C während 6 h gerührt. Nach dem Abziehen des Methanols und der Nebenprodukte wird das erhaltene Produkt in 200 ml Benzol aufgelöst und mit verdünnter wässriger Lösung von Natriumhydroxyd gewaschen und danach mit gesättigter wässriger Natriumchloridlösung und das dabei erhaltene Produkt wird über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Benzol wird abgezogen und das erhaltene Produkt wird aus einer Mischung von Benzol und n-Hexan (1:2) umkristallisiert. Man erhält 24,2 g weiße flockige Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 120 - 123 °C in einer Ausbeute von 99,0 %.

Beispiel 22

Herstellung von 2,4-Dimethyl-3-(3-n-propyloxycarboxanilido)-furan

23,1 g (0,1 Mol) 2,4-Dimethyl-3-(3-hydroxycarboxanilido)-furan werden in 300 ml Methanol aufgelöst, welches 2,3 g (0,1 Mol) metallisches Natrium (in reagierter Form) enthält und die Mischung wird bei Zimmertemperatur während 3 h gerührt und mit 12,3 g (0,1 Mol) n-Propylbromid tropfenweise versetzt. Nach Zugabe wird die Mischung während 6 h am Rückfluß gehalten. Nach der Reaktion wird die Reaktionsmischung in Eiswasser gegossen und die ausgeschiedenen Kristalle werden abfiltriert, getrocknet und aus Methanol umkristallisiert, wobei man 20,4 g blassgelbe nadelähnliche Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 117 - 118 °C in einer Ausbeute von 74,5 % erhält.

Beispiel 23

Herstellung von 2,4-Dimethyl-3-(3-isopropoxyloxycarboxanilido)-furan

23,1 g (0,1 Mol) 2,4-Dimethyl-3-(3-hydroxycarboxanilido)-furan werden in 200 ml 0,5N-wässriger Natriumhydroxydlösung und die Mischung wird während 2 h gerührt. 200 ml Methanol werden hinzugegeben und 14,8 g (0,12 Mol) Isopropylbromid werden tropfenweise unter Kühlung in Eiswasser zu der Lösung gegeben. Nach Zugabe wird die Mischung auf 60 °C erhitzt und während 4 h gerührt. Nach Abziehen des Methanols wird das Produkt mit Benzol extrahiert und mit Wasser gewaschen und das Benzol wird abgezogen, worauf das Produkt aus einer Mischung von Methanol und Wasser umkristallisiert wird. Man erhält 20,4 g blaßbraune Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 80 - 82 °C. Die Ausbeute beträgt 75,3 %. IR cm^{-1} (KBr-Tablette) ν_{NH} 3320(S), ν_{CH} 2875(M) ν_{CO} 1645(S) und 1602(S).

Beispiel 24

Herstellung von 2,4-Dimethyl-3-(2-äthyloxy-5-methylcarboxanilido)-furan

24,5 g (0,1 Mol) 2,4-Dimethyl-3-(2-hydroxy-5-methylcarboxanilido)-furan werden in 50 ml 2N-wässriger Kaliumhydroxydlösung aufgelöst und 100 ml Äthanol werden hinzugegeben und 10,9 g (0,1 Mol) Äthylbromid werden ferner hinzugegeben. Nach dieser Zugabe wird die Mischung auf 50 °C erhitzt und während 6 h gerührt. Die Reaktionsmischung wird in Wasser gegossen und die ausgeschiedenen Kristalle werden abfiltriert und aus einer Mischung von Methanol und Wasser umkristallisiert, wobei man 23,8 g weißer Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 79 °C erhält. Die Ausbeute beträgt 87,1 %.

Beispiel 25

Herstellung von 2,4-Dimethyl-3-(3-propargyloxycarboxanilido)-furan

23,1 g (0,1 Mol) 2,4-Dimethyl-3-(3-hydroxycarboxanilido)-furan, 17,9 g (0,15 Mol) Propargylbromid und 10,0 g (0,1 Mol) Natriumcarbonat werden zu 250 ml Aceton gegeben und die Mischung wird während 8 h unter Rühren am Rückfluß gehalten. Die Reaktionsmischung wird gekühlt und abfiltriert und das Filtrat wird eingeengt und der Rückstand wird aus einer Mischung von Methanol und Wasser umkristallisiert, wobei man 24,9 g weiße Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 109 - 111 °C erhält. Die Ausbeute beträgt 88,1 %.

Beispiel 26

Herstellung von 2,4-Dimethyl-3-(3-allyloxycarboxanilido)-furan
23,1 g (0,1 Mol) 2,4-Dimethyl-3-(3-hydroxycarboxanilido)-furan und 12,1 g (0,1 Mol) Allylbromid werden zu 240 ml wasserfreiem Toluol gegeben. Die Mischung wird gekühlt und gerührt und 8,0 g (0,1 Mol) Pyridin werden tropfenweise zu der Mischung gegeben. Nach Zugabe wird die Mischung während 10 h bei 30 °C gerührt und das Pyridin-Hydrobromid wird abgetrennt. Das Produkt wird mit verdünnter wässriger Natriumhydroxydlösung gewaschen und danach mit Wasser und dann mit gesättigter Natriumchloridlösung, worauf die Lösung über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet wird. Das Toluol wird abgezogen und das Produkt wird aus einer Mischung von Methanol und Wasser umkristallisiert, wobei man 19,4 g weißer Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 114 - 115 °C erhält. Die Ausbeute beträgt 73,2 %.
IR cm^{-1} (KBr-Tabletten) ν_{NH} 3280(S), ν_{CO} 1650(S), 1601(S).

Beispiel 27

Herstellung von 2,4-Dimethyl-3-[3-(1/2 calcium)-oxycarboxanilido]-furan

25,3 g (0,1 Mol) Dimethyl-3-(3-natriumoxycarboxanilido)-furan werden in 100 ml Äthanol aufgelöst. 100 ml Äthanollösung von 5,5 g (0,05 Mol) Calciumchlorid werden tropfenweise zu der Lösung unter Kühlung und Rührung gegeben. Nach dieser Zugabe wird die Mischung noch bei Zimmertemperatur während 3 h ge-

rührt. Das als Nebenprodukt ausgefällte Natriumchlorid wird abfiltriert und das Äthanol wird abgezogen, wobei man 25,0 g blaßbraunes Pulver erhält, welches sich bei 220 °C verfärbt und bei 250 °C zersetzt. Die Ausbeute beträgt 100 %.

Im folgenden sind eine Reihe typischer Verbindungen gemäß vorliegender Erfindung zusammengestellt. Die verwendete Verbindungsnummer wird in der nachfolgenden Beschreibung und insbesondere in den Tests verwendet.

Verbindung Nr. 1

2,4-Dimethyl-3-(2-methylcarboxanilido)-furan
rosa faserige Kristalle
Schmelzpunkt 130 - 132 °C

Verbindung Nr. 2

2,4-Dimethyl-3-(3-methylcarboxanilido)-furan
blaßgelbe Kristalle
Schmelzpunkt 117,5 - 118,5 °C

Verbindung Nr. 3

2,4-Dimethyl-3-(4-methylcarboxanilido)-furan
weiße nadelähnliche Kristalle
Schmelzpunkt 127,5 - 128 °C

Verbindung Nr. 4

2,4-Dimethyl-3-(2,3-dimethylcarboxanilido)-furan
blaßrosa flockige Kristalle
Schmelzpunkt 156 - 158 °C

Verbindung Nr. 5

2,4-Dimethyl-3-(2,4-dimethylcarboxanilido)-furan
blaßgelbe Kristalle
Schmelzpunkt 108 - 112 °C

Verbindung Nr. 6

2,4-Dimethyl-3-(2,5-dimethylcarboxanilido)-furan
weiße pulverige Kristalle
Schmelzpunkt 144 - 147 °C

Verbindung Nr. 7

2,4-Dimethyl-3-(3,4-dimethylcarboxanilido)-furan
gelbe feine flockige Kristalle
Schmelzpunkt 111 - 114 °C

Verbindung Nr. 8

2,4-Dimethyl-3-(3,5-dimethylcarboxanilido)-furan
blaßgelbe flockige Kristalle
Schmelzpunkt 149 - 152 °C

Verbindung Nr. 9

2,4-Dimethyl-3-(2,4,6-trimethylcarboxanilido)-furan
weiße nadelartige Kristalle
Schmelzpunkt 174 - 175 °C

Verbindung Nr. 10

2,4-Dimethyl-3-(2-äthylcarboxanilido)-furan
weiße pulverige Kristalle
Schmelzpunkt 108 - 111 °C

Verbindung Nr. 11

2,4-Dimethyl-3-(2-hydroxycarboxanilido)-furan
weiße flockige Kristalle
Schmelzpunkt 170 - 171 °C

Verbindung Nr. 12

2,4-Dimethyl-3-(3-hydroxycarboxanilido)-furan
weiße Kristalle
Schmelzpunkt 147 - 148 °C

Verbindung Nr. 13

2,4-Dimethyl-3-(4-hydroxycarboxanilido)-furan
blaßrose flockige Kristalle
Schmelzpunkt 186 - 187 °C

Verbindung Nr. 14

2,4-Dimethyl-3-(2-methoxycarboxanilido)-furan
weiße nadelartige Kristalle
Schmelzpunkt 62 - 63 °C

Verbindung Nr. 15

2,4-Dimethyl-3-(2-äthoxycarboxanilido)-furan
blaßgelbe nadelähnliche Kristalle
Schmelzpunkt 71,5 - 73,5 °C

Verbindung Nr. 16

2,4-Dimethyl-3-(3-methoxycarboxanilido)-furan
weiße flockige Kristalle
Schmelzpunkt 120 - 123 °C

Verbindung Nr. 17

2,4-Dimethyl-3-(4-methoxycarboxanilido)-furan
weiße nadelähnliche Kristalle
Schmelzpunkt 133 - 134 °C

Verbindung Nr. 18

2,4-Dimethyl-3-(2,5-dimethoxycarboxanilido)-furan
graue Kristalle
Schmelzpunkt 90 - 92 °C

Verbindung Nr. 19

2,4-Dimethyl-3-(2-methoxy-4-methylcarboxanilido)-furan
blaßbraune Kristallmasse
Schmelzpunkt 77,5 - 78,5 °C

Verbindung Nr. 20

2,4-Dimethyl-3-(2-äthoxy-5-methylcarboxanilido)-furan
weiße Kristalle; Schmelzpunkt 79 °C

Verbindung Nr. 21

2,4-Dimethyl-3-(2-propoxy-5-methylcarboxanilido)-furan
weiße pulverige Kristalle; Schmelzpunkt 62 - 63 °C

Verbindung Nr. 22

2,4-Dimethyl-3-(2-n-propyloxycarboxanilido)-furan
weiße nadelähnliche Kristalle;
Schmelzpunkt 51 - 53 °C

Verbindung Nr. 23

2,4-Dimethyl-3-(2-isopropyloxycarboxanilido)-furan
gelbe viskose Flüssigkeit;
Siedepunkt 138 - 141 °C/0,008 mmHg
 n_D^{20} 1,5680

Verbindung Nr. 24

2,4-Dimethyl-3-(2-n-butyloxycarboxanilido)-furan
weiße nadelähnliche Kristalle;
Schmelzpunkt 68,5 - 69 °C

Verbindung Nr. 25

2,4-Dimethyl-3-(2-allyloxycarboxanilido)-furan
weiße federähnliche Kristalle;
Schmelzpunkt 59 - 59,5 °C

Verbindung Nr. 26

2,4-Dimethyl-3-(3-n-propyloxycarboxanilido)-furan
blaßgelbe nadelähnliche Kristalle;
Schmelzpunkt 117 - 118 °C

Verbindung Nr. 27

2,4-Dimethyl-3-(3-isopropyloxycarboxanilido)-furan
blaßbraune Kristalle; Schmelzpunkt 80 - 82 °C

Verbindung Nr. 28

2,4-Dimethyl-3-(3-n-butyloxycarboxanilido)-furan
blaßbraune nadelähnliche Kristalle;
Schmelzpunkt 124 - 125 °C

Verbindung Nr. 29

2,4-Dimethyl-3-(3-n-hexyloxycarboxanilido)-furan
weiße nadelähnliche Kristalle;
Schmelzpunkt 122 - 123 °C

Verbindung Nr. 30

2,4-Dimethyl-3-(3-n-octyloxycarboxanilido)-furan
weiße nadelähnliche Kristalle;
Schmelzpunkt 117 - 119 °C

Verbindung Nr. 31

2,5-Dimethyl-3-(3-allyloxycarboxanilido)-furan
weiße Kristalle; Schmelzpunkt 114 - 115 °C

Verbindung Nr. 32

2,4-Dimethyl-3-(3-propargyloxycarboxanilido)-furan
weiße Kristalle; Schmelzpunkt 109 - 111 °C

Verbindung Nr. 33

2,4-Dimethyl-3-(2-chlorcarboxanilido)-furan
blaßgelbe nadelähnliche Kristalle;
Schmelzpunkt 108 - 109,5 °C

Verbindung Nr. 34

2,4-Dimethyl-3-(3-chlorcarboxanilido)-furan
blaßgelbe pulverige Kristalle;
Schmelzpunkt 114 - 117 °C

Verbindung Nr. 35

2,4-Dimethyl-3-(4-chlorcarboxanilido)-furan
weiße nadelähnliche Kristalle;
Schmelzpunkt 101 - 163 °C

Verbindung Nr. 36

2,4-Dimethyl-3-(4-bromcarboxanilido)-furan
weiße nadelähnliche Kristalle;
Schmelzpunkt 159 - 160 °C

Verbindung Nr. 37

2,4-Dimethyl-3-(2,4-dichlorcarboxanilido)-furan
blaßgelbe feine nadelähnliche Kristalle;
Schmelzpunkt 88,5 - 90 °C

Verbindung Nr. 38

2,4-Dimethyl-3-(2-methyl-3-chlorcarboxanilido)-furan
weiße pulverige Kristalle; Schmelzpunkt 128-132 °C

Verbindung Nr. 39

2,4-Dimethyl-3-(2-methyl-4-chlorcarboxanilido)-furan
rötlichbraune pulverige Kristalle;
Schmelzpunkt 81,5 - 85 °C

Verbindung Nr. 40

2,4-Dimethyl-3-(2-trifluormethylcarboxanilido)-furan
blaßgelbe transparente Flüssigkeit;
Siedepunkt 102-110°C/0,15 mmHg

Verbindung Nr. 41

2,4-Dimethyl-3-(3-trifluormethylcarboxyanilido)-furan
gäbe nadelähnliche Kristalle
Schmelzpunkt 103,5 - 104,5 °C

Verbindung Nr. 42

2,4-Dimethyl-3-(2-chlor-5-trifluormethylcarboxanilido)-
furan

weiße nadelähnliche Kristalle;
Schmelzpunkt 112-115 °C

Verbindung Nr. 43

2,4-Dimethyl-3-(4-cyanocarboxanilido)-furan

braune nadelähnliche Kristalle;
Schmelzpunkt 140 - 142 °C

Verbindung Nr. 44

2,4-Dimethyl-3-(4-acetylcarboxanilido)-furan

blaßgelbe nadelähnliche Kristalle;
Schmelzpunkt 146 - 147 °C

Verbindung Nr. 45

2,4-Dimethyl-3-(carboxa- α -naphthylamido)-furan

weiße flockige Kristalle; Schmelzpunkt 151 °C

Verbindung Nr. 46

2,4-Dimethyl-3-(2-phenylcarboxanilido)-furan

gelbe viskose Flüssigkeit;
Siedepunkt 167 - 168 °C/0,02 mmHg

Verbindung Nr. 47

2,4-Dimethyl-3-(4-phenylcarboxanilido)-furan

blaßgelbe pulverige Kristalle;
Schmelzpunkt 238 - 242 °C

Verbindung Nr. 48

2,4-Dimethyl-3-(3-natrium-oxycarboxanilido)-furan

blaßbraunes pulveriges Kristallmaterial;
Schmelzpunkt 110 - 170 °C

Verbindung Nr. 49

2,4-Dimethyl-3-[3-(1/2-calcium)-oxycarboxanilido]-furan
blaßbraunes pulveriges Kristallmaterial;
Zersetzungspunkt 250 °C

Verbindung Nr. 50

2,4-Dimethyl-3-[3-(1/2-kupfer)-oxycarboxanilido]-furan
grünlichblaues pulveriges Kristallmaterial;
Zersetzungspunkt oberhalb 290 °C (Farbänderung
bei 210 °C)

Verbindung Nr. 51

2,4-Dimethyl-3-[3-(1/2-zink)-oxycarboxanilido]-furan
weiße pulverige Kristalle;
Schmelzpunkt oberhalb 290 °C

Verbindung Nr. 52

2,4-Dimethyl-3-[3-(1/3-eisen)-oxycarboxanilido]-furan
weiße pulverige Kristalle;
Schmelzpunkt oberhalb 147 °C

Verbindung Nr. 53

2,4-Dimethyl-3-[3-(1/4-zinn)-oxycarboxanilido]-furan
weiße pulverige Kristalle;
Schmelzpunkt oberhalb 290 °C

Verbindung Nr. 54

2,4-Dimethyl-3-[3-(1/2-magnesium)-oxycarboxanilido]-furan
braune pulverige Kristalle;
Schmelzpunkt oberhalb 290 °C.

Im folgenden seien einige Beispiele für Schädlingsbekämpfungsmittel mit einem Gehalt an den genannten Verbindungen erläutert. Diese Mittel eignen sich zum Bekämpfen oder Verhindern von Pflanzenkrankheiten. Es kommen z. B. Lösungen, Emulsionen, benetzbare Pulver, feines Granulat, Körner oder Pulver in Frage. Ferner ist es möglich, auch die aktiven Verbindungen an sich einzusetzen. Die Schädlingsbekämpfungsmittel können nach herkömmlichen Verfahren durch Vermischen des aktiven Bestandteils mit einem Streckmittel, wie z. B. einem Träger, einer

Flüssigkeit oder einem festen Verdünnungsmittel und falls erforderlich, mit einem Emulgator oder einem Dispergiermittel hergestellt werden. Als flüssiges Verdünnungsmittel oder Träger kommen Wasser, aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Xylol, Benzol, Methylnaphthalin; chlorierte aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzol; Mineralölfractionen, wie Paraffin; Alkohole, wie Methanol, Propanol; polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid, Dimethylsulfoxyd oder dgl. in Frage. Als feste Verdünnungsmittel oder Träger kommen Talkum, Ton, Kaolin, hydratisierte Kieselsäure, Holzpulver, Sand oder dgl. in Frage. Als Emulgatoren kommen Polyoxyäthylenester von aliphatischen Carbonsäuren in Frage oder Polyoxyäthylenäther von aliphatischen Alkoholen oder dgl. Als Dispergiermittel kommen Alkalimetallsalze, Erdalkalimetallsalze oder Ammoniumsalze von Alkylsulfonsäure, Alkylarylsulfonsäuren, oder Ligningsulfonsäuren in Frage, sowie Methylcellulose oder dgl. Die aktiven Bestandteile können mit anderen Schädlingsbekämpfungsmitteln kombiniert werden, z. B. mit Neo Asozin (Eisenammoniumsalze der Methanarsonsäure); Polyoxin (antibiotisches Fungicid); Validamycin (antibiotisches Fungicid); Phenazin (Phenazin-5-oxyd); sowie mit insecticiden Verbindungen, wie Sumithion (0,0-Dimethyl-O-(3-methyl-4-nitrophenyl)-phosphorothioat); Baycid (0,0-Dimethyl-O-(3-methyl-4-methylthiophenyl)-phosphorothioat), Spanon (N'-(2-Methyl-4-chlorphenyl)-N,N-dimethylformamidin), sowie mit Mitociden und Nematociden oder dgl. Hierbei können synergistische Effekte hervorgerufen werden, sowie Störungen beseitigt werden. Es ist ferner möglich, die erfindungsgemäßen Mittel mit Düngemitteln, Bodenverbesserungsmitteln oder dgl. zu mischen.

Im folgenden sollen einige Schädlingsbekämpfungsmittel mit einem Gehalt an den erfindungsgemäßen Verbindungen erläutert werden.

Mittel Nr. 1 Pulver

4 % der Verbindung Nr. 1, 5 % Diatomeenerde und 91 % Ton werden gemahlen und gleichförmig vermischt, wobei ein Pulver erhalten wird.

Mittel Nr. 2 Benetzbares Pulver

50 % der Verbindung Nr. 2, 45 % Diatomeenerde, 2 % Natriumdinaphthylmethansulfonat und 3 % Natriumligningsulfonat werden vermischt und gleichförmig gemahlen, wobei ein benetzbares Pulver erhalten wird.

Mittel Nr. 3 Emulsion

30 % der Verbindung Nr. 3, 20 % Cyclohexanon, 11 % Polyoxyäthylen-alkylaryl-äther, 4 % Calciumalkylbenzolsulfonat und 35 % Methylnaphthalin werden gleichförmig durchmischt, wobei eine Emulsion erhalten wird.

Mittel Nr. 4 Feines Granulat

4 % Polyäthylenglycol werden zu Meersand gegeben (Teilchengröße 60 - 250 Maschen/2,5 cm) und die Mischung wird heftig gerührt um die Oberfläche der Sandkörnchen gleichförmig mit dem Polyäthylenglycol zu beschichten. 94 % der Mischung werden zu 6 % einer Mischung aus 70 % der Verbindung Nr. 5 und 30 % Ton gegeben und die Mischung wird intensiv umgerührt, bis ein feines Granulat erhalten wird.

Mittel Nr. 5 Granulat

5 % der Verbindung Nr. 5, 2 % Natriumlaurylsulfat, 5 % Natriumlignin sulfonat, 2 % Carboxymethylcellulose und 86 % Ton werden gleichförmig durchmischt und gemahlen. Ein Teil Wasser wird zu 5 Teilen der Mischung gegeben und das Ganze wird geknetet und durch ein Sieb extrudiert. Hierzu wird eine

Extrudier-Granulier-Maschine verwendet. Die extrudierte Masse wird sodann getrocknet und gesiebt (14 - 32 Maschen/2,5 cm).

Diese Mittel werden wie folgt angewandt:

Eine verdünnte Lösung mit einem Gehalt von 50 - 2000 ppm des aktiven Bestandteils wird in einer Menge von 50 - 300 l pro 10 Ar auf trockene Felder gesprüht. Ein Pulver, enthaltend 0,1 - 20 % des aktiven Bestandteils wird in einer Menge von 1 - 5 kg pro 10 Ar gestreut. Bei der Anwendung in Erde gelangen 100 - 5000 kg des aktiven Bestandteils auf 10 Ar zum Einsatz. Wenn eine Krankheit durch Behandlung des Saatguts oder der Samenkörner verhindert werden soll, so werden die Samen in eine Lösung mit 500 - 100 000 ppm des aktiven Bestandteils während 1 - 100 h eingetaucht oder die Samenkörner werden mit einem Pulver beschichtet, welches 0,01 - 20 % des aktiven Bestandteils enthält.

Im folgenden wird die Wirkung der erfindungsgemäßen Verbindungen anhand von Versuchen erläutert.

Versuch 1

Untersuchung der Inhibierung der Reisscheidenkrankheit (Piricularia sukaki)

Ein Porzellantopf mit einem Durchmesser von 9 cm wird mit Reisfelderde gefüllt und dann mit Wasser bis zur Durchnässung. Reiskeimlinge (Kinmaze-Typ) (15 Pflanzen) werden gepflanzt. Sobald sie 6 Blätter erreicht haben, wird eine jeweilige Lösung hergestellt durch Auflösung eines benetzbaren Pulvers (Mittel Nr. 2) in Wasser in einer Menge von 50 ml auf jeden Topf angewandt. Nach dem Trocknen des Topfes werden Bakterien der Reisscheidenkrankheit (Piricularia sukaki oder Piricularia sukaki), welche auf einem flachen Kartoffel-Kulturmedium kultiviert wurden (kreisförmige Kultur mit einem Durchmesser von 9 mm) in die Blattscheiden der

jungen Pflanzen eingebracht. Dann werden die Töpfe in ein Treibhaus gestellt. Nach 8 Tagen wird die Länge der Verfleckung an jeder Blattscheide gemessen. Die Ergebnisse der Tests (3 Töpfe für jeden Test) sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Der Hemmungsgrad wird folgendermaßen berechnet:

$$\text{Hemmungsgrad (\%)} = \left(1 - \frac{\begin{array}{l} \text{Gesamtlänge der Verletzung} \\ \text{in der behandelten} \\ \text{Zone} \end{array}}{\begin{array}{l} \text{Gesamtlänge der Verletzung} \\ \text{in der nicht behandelten} \\ \text{Zone} \end{array}} \right) \times 100.$$

Tabelle 1

Verbindung	Konzentra- tion (ppm)	Gesamt- länge d. Verletzung (cm)	Hemmungs- grad (%)	(Chemische Verletzung) Phytotoxici- tät
Verbindung No.1	500	12	97.3	keine
No.2	"	0	100	"
No.3	"	36	91.8	"
No.4	"	7	98.4	"
No.5	"	29	93.4	"
No.6	"	4	99.1	"
No.7	"	31	93.0	"
No.8	"	0	100	"
No.9	"	52	88.2	"
No.10	"	14	96.8	"
No.11	"	29	93.4	"
No.12	"	12	97.3	"
No.13	"	52	88.2	"
No.14	"	16	96.4	"
No.15	"	24	94.6	"
No.16	"	0	100	"
No.17	"	49	88.9	"
No.18	500	11	97.5	"
No.19	"	8	98.2	"
No.20	"	12	97.3	"
No.21	"	14	96.8	"
No.22	"	48	89.1	"
No.23	"	26	94.1	"
No.24	"	31	92.9	"
No.25	"	18	95.9	"
No.26	"	2	99.5	"
No.27	"	1	99.8	"
No.28	"	0	100	"
No.29	"	0	100	"

Fortsetzung Tabelle 1

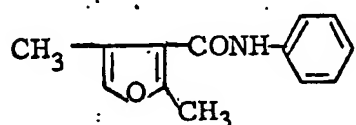
Verbindung	Konzentration (ppm)	Gesamt- länge d. Verletzung (cm)	Hemmungs- grad (%)	(Chemische Verletzung) Phytotoxici- tät
Verbindung				
No.30	500	14	96.8	keine
No.31	"	4	99.3	"
No.32	"	3	99.3	"
No.33	"	15	96.6	"
No.34	"	2	99.5	"
No.35	"	24	94.6	"
No.36	"	8	98.2	"
No.37	"	32	92.7	"
No.38	"	6	98.6	"
No.39	"	27	93.9	"
No.40	"	24	94.6	"
No.41	"	0	100	"
No.42	"	15	96.6	"
No.43	"	48	89.1	"
No.44	500	52	88.2	"
No.45	"	46	89.6	"
No.46	"	32	92.7	"
No.47	"	49	88.9	"
No.48	"	11	97.5	"
No.49	"	0	100	"
No.50	"	2	99.5	"
No.51	"	0	100	"
No.52	"	4	99.3	"
No.53	"	8	98.2	"
No.54	"	6	98.6	"

Tabelle 1

Verbindung	Konzentra- tion (ppm)	Gesamt- länge d. Verletzung (cm)	Hemmungs- grad (%)	(Chemische Verletzung) Phytotoxici- tät
------------	-----------------------------	---	--------------------------	--

Verbindungen gemäß deutscher Patentanmeldungen
Nr. 2.006.471 und Nr. 2.006.472

Vergleichsverbindung Nr. 101

	500	426	3.4	keine
---	-----	-----	-----	-------

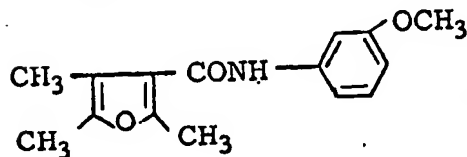
Vergleichsverbindung Nr. 102

	"	394	10.7	"
--	---	-----	------	---

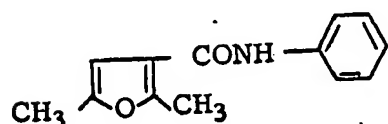
Vergleichsverbindung Nr. 103

	"	296	31.9	"
---	---	-----	------	---

Vergleichsverbindung No. 104

	500	301	31.8	"
---	-----	-----	------	---

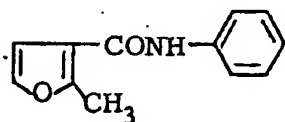
Vergleichsverbindung No. 105

	"	361	18.1	"
---	---	-----	------	---

Verbindung	Konzentra- tion (ppm)	Gesamt- länge d. Verletzung (cm)	Hemmungs- grad (%)	(Chemische Verletzung) Phytotoxici- tät
------------	-----------------------------	---	--------------------------	--

Vergleichsverbindung Nr. 106

keine

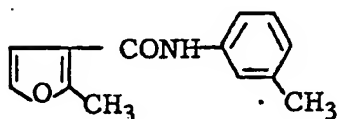


"

430

2.5

"

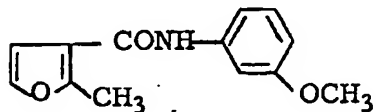
Vergleichsverbindung No. 107

"

319

27.7

"

Vergleichsverbindung No. 108

"

308

30.2

"

Vergleichsverbindung Nr. 109

Vitavax

(2,3-Dihydro-5-carboxanilido-
6-methyl-1,4-oxathiin) 500

142

67,8

"

Vergleichsverbindung Nr. 110

Pantvax

(2,3-Dihydro-5-carboxanilido-
6-methyl-1,4-oxathiin-4,4-
dioxyd) "

124

71,9

"

Verbindung	Konzentration (ppm)	Gesamt- länge d. Verletzung (cm)	Hemmungs- grad (%)	(Chemische Verletzung) Phytotoxici- tät
------------	------------------------	---	--------------------------	--

Vergleichsverbindung Nr. 111

Polyoxine PS Emulsion

(antibiotisches Fungicid)

Polyoxine B 3 %;

30.000 pmu/g) 25 52 88,2 keine

Vergleichsverbindung Nr. 112

Neo Asozin - Lösung

(Eisenammoniumsalz der Methan-
arsonsäure 6,5 %)

16,2 0 100 "

nicht behandelter Topf

- 441 0 "

Versuch 2

Untersuchung der Hemmung von Bohnenstengelfäule

Bohnenkeimlinge im zweiblättrigen Stadium (Typ Edogawa) werden in je einen Porzellantopf mit einem Durchmesser von 15 cm gepflanzt. Es wird jeweils eine Lösung des Wirkstoffs unter Auflösung eines benutzbaren Pulvers (Mittel Nr. 2) in Wasser hergestellt. 15 ml der Lösung werden in jeden Topf gesprüht. Ein Agar-Medium, welches Stengelfäule-Erreger enthält (Agar-Medium mit Kartoffelsuppe) (Durchmesser 6 mm) wird nach 1 Tag in jeden Keimling geimpft. Nach 4 Tagen wird der Infektionszustand gemäß nachstehender Bewertung festgestellt:

Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

- n_0 : Zahl der nicht beeinträchtigten Blätter
 n_1 : Zahl der Blätter, welche nur an der Impfstelle oder in der Gegend der Impfstelle infiziert sind;
 n_2 : Zahl der Blätter, welche zu etwa $1/3$ infiziert sind;
 n_3 : Zahl der Blätter, welche zu etwa $2/5$ infiziert sind;
 n_4 : Zahl der Blätter, welche zu etwa $3/5$ infiziert sind;
 n_5 : Zahl der Blätter, welche zu etwa $4/5$ infiziert sind.

$$\text{Infektions-grad} = \frac{(0 \times n_0) + (1 \times n_1) + \dots + (5 \times n_5)}{5 (n_0 + n_1 + n_2 + n_4 + n_5)}$$

wobei n die Gesamtzahl der gemessenen Blätter angibt.

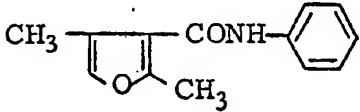
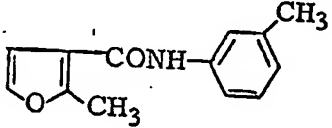
Tabelle 2

Verbindung	Konzentration (ppm)	Infektions- grad (%)	(Chemische Be- schädigung) Phytotoxizität
No.1	500	1.2	keine
No.2	"	0.0	"
No.3	"	1.4	"
No.4	"	0.7	"
No.5	"	0.8	"
No.6	"	0.4	"
No.7	"	1.5	"
No.8	"	0.0	"
No.9	"	2.1	"
No.10	"	0.4	"
No.11	"	2.4	"
No.12	"	0.2	"
No.13	"	2.1	"
No.14	"	1.4	"
No.15	"	0.8	"
No.16	"	0.0	"
No.17	"	2.4	"
No.18	"	1.3	"
No.19	"	0.7	"
No.20	"	1.3	"
No.21	"	1.2	"
No.22	"	1.3	"
No.23	"	1.0	"
No.24	"	0.3	"
No.25	"	1.1	"
No.26	"	0.2	"
No.27	"	0.0	"

Fortsetzung Tabelle 2

Verbindung	Konzentration (ppm)	Infektions- grad (%)	(Chemische Be- schädigung) Phytotoxizität
No.28	500	0.0	keine
No.29	"	0.0	"
No.30	"	0.8	"
No.31	"	0.2	"
No.32	"	0.0	"
No.33	"	1.3	"
No.34	"	0.7	"
No.35	"	0.4	"
No.36	"	0.3	"
No.37	"	1.6	"
No.38	"	1.0	"
No.39	"	2.0	"
No.40	"	1.4	"
No.41	"	0.3	"
No.42	"	0.7	"
No.43	"	0.9	"
No.44	"	1.2	"
No.45	"	2.4	"
No.46	"	1.3	"
No.47	"	2.1	"
No.48	"	1.2	"
No.49	"	0.7	"
No.50	"	0.3	"
No.51	"	0.9	"
No.52	"	0.6	"
No.53	"	1.0	"
No.54	"	1.2	"

Fortsetzung Tabelle 2

Verbindung	Konzentration (ppm)	Infektions- grad (%)	(Chemische Be- schädigung) Phytotoxizität
Verbindungen gemäß deutscher Patentanmeldungen Nr. 2.006.471 und Nr. 2.006.472			
<u>Vergleichsverbindung Nr. 101</u>			
	500	4.2	keine
<u>Vergleichsverbindung Nr. 107</u>			
	"	4,0	"
unbehandelter Topf	-	4,7	"

Versuch 3

Versuch der Inhibierung von Gurken-Fusarium-Welkkrankheit

Weizenkleie mit einem Gehalt an den Bakterien der Fusarium-Welkkrankheit von Gurken wird mit Erde vermischt, welche in einem Autoklaven sterilisiert wurde. Das Vermischungsverhältnis beträgt 1:20. 100 g sterilisierte Erde wird in je einen Porzellantopf mit einem Durchmesser von 9 cm gefüllt.

Die mit den Bakterien geimpfte Erde wird mit je einem benetzbarem Pulver (Mittel Nr. 2) vermischt und 100 g der Mischung wird zusätzlich in jeden Porzellantopf gefüllt.

10 Gurkensamen werden am nächsten Tag in jeden Topf gesät. Der Keimungsgrad und der Anteil der normal wachsenden Keimlinge nach 3 Tagen werden gemessen. Für jeden Test werden 3 Töpfe verwendet.

$$\text{Keimungsgrad} = \frac{\text{Zahl der gekeimten Samen}}{\text{Gesamtzahl der Samen}} \times 100$$

$$\text{Anteil der normal gewachsenen Keimlinge} = \frac{\text{Zahl der normal gewachsenen Keimlinge}}{\text{Gesamtzahl der Keimlinge}} \times 100$$

Tabelle 3

Verbindung	Dosis (kg/100)	Keimungs- grad (%)	Anteil der nor- mal gewachsenen Keimlinge (%)
No. 1	1.0	93.3	100
No. 2	"	100	100
No. 3	"	100	90.0
No. 4	"	100	100
No. 5	"	96.7	93.1
No. 6	"	100	100
No. 7	"	90.0	96.3
No. 8	"	100	100
No. 9	"	100	93.3
No. 10	"	100	100
No. 11	"	96.7	93.1
No. 12	"	100	100
No. 13	"	100	93.3
No. 14	1.0	100	100
No. 15	"	100	100
No. 16	"	100	100
No. 17	"	96.7	93.1
No. 18	"	96.7	100
No. 19	"	100	100
No. 20	"	100	100
No. 21	"	100	100
No. 22	"	100	90.0
No. 23	"	100	100
No. 24	"	100	100
No. 25	"	100	93.3
No. 26	"	100	100
No. 27	"	100	100
No. 28	"	100	100

Fortsetzung

Tabelle 3

Verbindung	Dosis (kg/100)	Keimungs- grad (%)	Anteil der nor- mal gewachsenen Keimlinge (%)
No.29	1,0	100	100
No.30	"	100	100
No.31	"	100	100
No.32	"	100	100
No.33	"	90,0	100
No.34	"	100	100
No.35	"	100	100
No.36	"	100	100
No.37	"	100	93,3
No.38	"	100	90,0
No.39	"	96,7	93,1
No.40	"	96,7	100
No.41	"	100	100
No.42	1,0	100	93,3
No.43	"	96,7	93,1
No.44	"	100	93,3
No.45	"	96,7	96,2
No.46	"	100	100
No.47	"	100	93,3
No.48	"	100	90,0
No.49	"	100	100
No.50	"	100	100
No.51	"	100	100
No.52	"	100	100
No.53	"	100	100
No.54	"	100	100

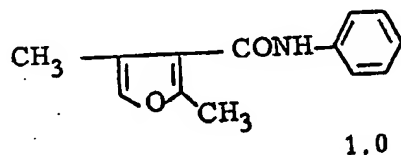
Fortsetzung

Tabelle 3

Verbindung	Dosis (kg/100)	Keimungs- grad (%)	Anteil der nor- mal gewachsenen Keimlinge (%)
------------	-------------------	-----------------------	---

Verbindungen gemäß den deutschen Patentanmeldungen
Nr. 2.006.471 und Nr. 2.006.472

Vergleichsverbindung Nr. 101

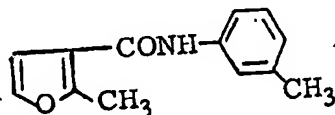


1.0

86.7

38.5

Vergleichsverbindung Nr. 107



1.0

66.7

50.0

Grundemulsion

(Mischung von 2,3-Dibrompropion-
säurenitril 20 % und 1,1,1-Trichlor-
2-nitro-äthylen 20 %)

1000-fach verdünnte Lösung

83,3

80,0

3000 l Behandlung

Topf, welcher ledig-

lich mit Bakterien

geimpft wurde

-

70,0

4,6

Topf mit sterili-

sierter Erde

-

100

100

Versuch 4

Untersuchung der Hemmung von Rhizoctonia Solani bei Gurken

Je ein Porzellantopf mit einem Durchmesser von 9 cm wird mit Sand gefüllt und 10 Gurkensamen (Typ Sagami Hanzero) werden gesät. Es wird je ein benetzbares Pulver (Mittel Nr. 2) verdünnt, und zwar bis auf einen Gehalt an 500, 250 oder 125 ppm des aktiven Bestandteils und 30 ml der verdünnten Lösung werden in jeden Topf gegeben. Sodann werden Rhizoctonia Solani (auf Weizenkleie kultiviert) mit dem 10-fachen an Erde verdünnt. 10 g der Rhizoctonia Solani enthaltenden Erde wird nach 2 Tagen in jeden Topf gegeben. Nach der Impfung wird der Topf in einem Pflanzenraum bei 25 °C und bei einer spezifischen Feuchtigkeit von 90 % während 2 Tagen und 6 Tagen gehalten. Die Zahl der normal gewachsenen Keimlinge wird gezählt. Für jeden Test werden drei Töpfe verwendet.

$$\begin{array}{lcl} & \text{Zahl der normal gewachsenen} & \\ & \text{Keimlinge} & \\ \text{Anteil der normal} & & \\ \text{gewachsenen} & = & \frac{\quad}{\text{Gesamtzahl der Keimlinge}} \times 100 \\ \text{Keimlinge} & & \end{array}$$

Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4

Verbindung	Konzentra- tion (ppm)	Anteil der normal ge- wachsenen Keimlinge(%)		(Chemische Beschädi- gung) Phytotoxi- zität
		nach 2 Tagen	nach 6 Ta- gen	
No.1	500	100	100	keine
	250	100	93.3	"
	125	100	90.0	"
No.2	500	100	100	"
	250	100	100	"
	125	100	100	"
No.3	500	100	100	"
	250	100	90.0	"
	125	96.7	83.3	"
No.4	500	100	100	"
	250	100	100	"
	125	100	93.3	"
No.5	500	100	100	"
	250	100	90.0	"
	125	96.7	80.0	"
No.6	500	100	100	"
	250	100	100	"
	125	100	93.3	"
No.7	500	100	100	"
	250	100	100	"
	125	100	100	"
No.8	500	100	100	"
	250	100	100	"
	125	100	100	"
No.9	500	100	100	"
	250	100	93.3	"
	125	96.7	80.0	"

Fortsatzung

Tabelle 4

Verbindung	Konzentra- tion (ppm)	Anteil der normal ge- wachsenen Keimlinge(%)		(Chemische Beschädi- gung) Phytotoxi- zität
		nach 2 Tagen	nach 6 Ta- gen	
No.10	500	100	100	keine
	250	100	100	"
	125	100	100	"
No.11	500	100	100	"
	250	100	93.3	"
	125	100	80.0	"
No.12	500	100	100	"
	250	100	100	"
	125	100	100	"
No.13	500	100	100	"
	250	100	90.0	"
	125	100	86.7	"
No.14	500	100	100	"
	250	100	100	"
	125	100	93.3	"
No.15	500	100	100	"
	250	100	100	"
	125	100	100	"
No.16	500	100	100	"
	250	100	100	"
	125	100	100	"
No.17	500	100	100	"
	250	100	100	"
	125	100	90.0	"
No.18	500	100	100	"
	250	100	100	"
	125	100	100	"

Fortsetzung

Tabelle 4

Verbindung	Konzentra- tion (ppm)	Anteil der normal ge- wachsenen Keimlinge(%)		(Chemische Beschädi- gung) Phytotoxi- zität
		nach 2 Tagen	nach 6 Ta- gen	
No.19	500	100	100	keine
	250	100	100	"
	125	100	100	"
No.20	500	100	100	"
	250	100	100	"
	125	100	90.0	"
No.21	500	100	100	"
	250	100	100	"
	125	100	100	"
No.22	500	100	100	"
	250	100	100	"
	125	100	86.7	"
No.23	500	100	100	"
	250	100	100	"
	125	100	90.0	"
No.24	500	100	100	"
	250	100	93.3	"
	125	100	80.0	"
No.25	500	100	100	"
	250	100	100	"
	125	100	100	"
No.26	500	100	100	"
	250	100	100	"
	125	100	100	"
No.27	500	100	100	"
	250	100	100	"
	125	100	100	"

Fortsetzung

Tabelle 4

Verbindung	Konzentra- tion (ppm)	Anteil der normal ge- wachsenen Keimlinge(%)		(Chemische Beschädi- gung) Phytotoxi- zität
		nach 2 Tagen	nach 6 Ta- gen	
No.28	500	100	100	keine
	250	100	100	"
	125	100	100	"
No.29	500	100	100	"
	250	100	100	"
	125	100	100	"
No.30	500	100	100	"
	250	100	100	"
	125	100	100	"
No.31	500	100	100	"
	250	100	100	"
	125	100	100	"
No.32	500	100	100	"
	250	100	100	"
	125	100	100	"
No.33	500	100	100	"
	250	100	93.3	"
	125	100	80.0	"
No.34	500	100	100	"
	250	100	100	"
	125	100	100	"
No.35	500	100	100	"
	250	100	90.0	"
	125	100	76.7	"
No.36	500	100	100	"
	250	100	100	"
	125	100	93.3	"

Fortsetzung

Tabelle 4

Verbindung	Konzentration (ppm)	Anteil der normal gewachsenen Keimlinge(%)		(Chemische Beschädigung) Phytotoxizität
		nach 2 Tagen	nach 6 Tagen	
No.37	500	100	100	keine
	250	100	90.0	"
	125	100	96.7	"
No.38	500	100	100	"
	250	100	100	"
	125	100	96.7	"
No.39	500	100	100	"
	250	100	90.0	"
	125	100	70.0	"
No.40	500	100	100	"
	250	100	93.3	"
	125	100	90.0	"
No.41	500	100	100	"
	250	100	100	"
	125	100	100	"
No.42	500	100	100	"
	250	100	100	"
	125	100	93.3	"
No.43	500	100	100	"
	250	100	93.3	"
	125	100	90.0	"
No.44	500	100	100	"
	250	100	90.0	"
	125	100	76.7	"
No.45	500	100	100	"
	250	100	100	"
	125	100	90.0	"

Tabelle 4

Verbindung	Konzentra- tion (ppm)	Anteil der normal ge- wachsenen Keimlinge(%)		(Chemische Beschädi- gung) Phytotoxi- zität
		nach 2 Tagen	nach 6 Ta- gen	
No.46	500	100	100	keine
	250	100	100	"
	125	100	100	"
No.47	500	100	100	"
	250	100	93.3	"
	125	100	86.7	"
No.48	500	100	100	"
	250	100	93.3	"
	125	100	83.3	"
No.49	500	100	100	"
	250	100	100	"
	125	100	100	"
No.50	500	100	100	"
	250	100	100	"
	125	100	100	"
No.51	500	100	100	"
	250	100	100	"
	125	100	100	"
No.52	500	100	100	"
	250	100	100	"
	125	100	100	"

Fortsetzung

Tabelle 4

Verbindung	Konzentra- tion (ppm)	Anteil der normal ge- wachsenen Keimlinge(%)		(Chemische Beschädi- gung) Phytotoxi- zität
		nach 2 Tagen	nach 6 Ta- gen	
Benlate benetzba- res Pulver	500	100	53,3	keine
	250	90,0	36,7	"
(Methyl-1-(butyl- carbamoyl)-2-benz- imidazol-carbamat 50 %)	125	83,3	13,3	"
Captan benetzbares Pulver	500	100	10,0	leichte Be- schädigung
	250	86,7	3,3	sehr leicht- e Beschä- digung
N-Trichlormethyl- thio-4-cyclohexan- 1,2-dicarboximid (50%)	250	86,7	3,3	
	125	60,0	0,0	keine
unbehandelter Topf	-	0,0	0,0	keine

Versuch 5

Untersuchung der Hemmung der Infektion von Baumwollkeimlingen
mit Rhizoctonia Solani

Es wird jeweils ein benetzbares Pulver (Mittel Nr. 2) in einer Menge von 1,0 oder 0,5 oder 0,1 Gew.-% zur Behandlung von Baumwollsaamen verwendet. Rhizoctonia Solani werden auf Weizenkleie kultiviert und dann auf das 40-fache mit Erde verdünnt. Die Rhizoctonia Solani enthaltende Erde wird in jeweils einen Topf mit einem Durchmesser von 15 cm gefüllt und 20 der behandelten Baumwollsaamen werden in die Erde gegeben.

Der Topf wird im Treibhaus bis zum zweiblättrigen Stadium der Pflänzchen gehalten und danach im Pflanzenraum bei 25 °C unter einer spezifischen Feuchtigkeit von 90 % während 2 Tagen. Die Zahl der normal gewachsenen Keimlinge wird gezählt. Für jeden Test werden zwei Töpfe verwendet.

$$\begin{array}{l} \text{Anteil der normal} \\ \text{gewachsenen} \\ \text{Keimlinge (\%)} \end{array} = \frac{\begin{array}{l} \text{Zahl der normal gewachsenen} \\ \text{Keimlinge} \end{array}}{\begin{array}{l} \text{Zahl der Gesamtkeimlinge} \end{array}} \times 100$$

2409011

Tabelle 5

Verbindung	Konzentration (%)	Anteil der nor- mal gewachse- nen Keimlinge (%)	(Chemische Beschädigung) Phytotoxizi- tät
No.1	1.0	100	keine
	0.5	100	"
	0.1	95.0	"
No.2	1.0	100	"
	0.5	100	"
	0.1	100	"
No.3	1.0	100	"
	0.5	97.5	"
	0.1	90.0	"
No.4	1.0	100	"
	0.5	100	"
	0.1	100	"
No.5	1.0	100	"
	0.5	100	"
	0.1	95.0	"

Verbindung	Konzentration (%)	Anteil der normal gewachsenen Keimlinge (%)	(Chemische Beschädigung) Phytotoxizität
No. 6	1.0	100	keine
	0.5	100	"
	0.1	100	"
No. 7	1.0	100	"
	0.5	100	"
	0.1	92.5	"
No. 8	1.0	100	"
	0.5	100	"
	0.1	100	"
No. 9	1.0	100	"
	0.5	95.0	"
	0.1	87.5	"
No. 10	1.0	100	"
	0.5	100	"
	0.1	100	"
No. 11	1.0	100	"
	0.5	100	"
	0.1	97.5	"
No. 12	1.0	100	"
	0.5	100	"
	0.1	100	"
No. 13	1.0	100	"
	0.5	97.5	"
	0.1	95.0	"
No. 14	1.0	100	"
	0.5	100	"
	0.1	97.5	"

Fortsetzung

Tabelle 5

2409011

Verbindung	Konzentration (%)	Anteil der nor- mal gewachse- nen Keimlinge (%)	(Chemische Beschädigung) Phytotoxizi- tät
No.15	1.0	100	keine
	0.5	100	"
	0.1	100	"
No.16	1.0	100	"
	0.5	100	"
	0.1	100	"
No.17	1.0	100	"
	0.5	100	"
	0.1	95.0	"
No.18	1.0	100	"
	0.5	100	"
	0.1	95.0	"
No.19	1.0	100	"
	0.5	100	"
	0.1	92.5	"
No.20	1.0	100	"
	0.5	100	"
	0.1	100	"
No.21	1.0	100	"
	0.5	100	"
	0.1	100	"
No.22	1.0	100	"
	0.5	100	"
	0.1	97.5	"
No.23	1.0	100	"
	0.5	100	"
	0.1	100	"

Fortsetzung

Tabelle 5

2409011

Verbindung	Konzentration (%)	Anteil der nor- mal gewachse- nen Keimlinge (%)	(Chemische Beschädigung) Phytotoxizi- tät
No. 24	1.0	100	Acino
	0.5	100	"
	0.1	100	"
No. 25	1.0	100	"
	0.5	100	"
	0.1	90.0	"
No. 26	1.0	100	"
	0.5	100	"
	0.1	100	"
No. 27	1.0	100	"
	0.5	100	"
	0.1	100	"
No. 28	1.0	100	"
	0.5	100	"
	0.1	100	"
No. 29	1.0	100	"
	0.5	100	"
	0.1	100	"
No. 30	1.0	100	"
	0.5	100	"
	0.1	100	"
No. 31	1.0	100	"
	0.5	100	"
	0.1	100	"
No. 32	1.0	100	"
	0.5	100	"
	0.1	100	"

2409011

Fortsetzung

Tabelle 5

Verbindung	Konzentration (%)	Anteil der normal gewachsenen Keimlinge (%)	(Chemische Beschädigung) Phytotoxizität
No.33	1.0	100	Keine
	0.5	100	"
	0.1	95.0	"
No.34	1.0	100	"
	0.5	100	"
	0.1	100	"
No.35	1.0	100	"
	0.5	97.5	"
	0.1	92.5	"
No.36	1.0	100	"
	0.5	100	"
	0.1	97.5	"
No.37	1.0	100	"
	0.5	95.0	"
	0.1	85.0	"
No.38	1.0	100	"
	0.5	100	"
	0.1	97.5	"
No.39	1.0	100	"
	0.5	92.5	"
	0.1	80.0	"
No.40	1.0	100	"
	0.5	97.5	"
	0.1	92.5	"
No.41	1.0	100	"
	0.5	100	"
	0.1	100	"

Fortsetzung

Tabelle 5

2409011.

Verbindung	Konzentration (%)	Anteil der normal gewachsenen Keimlinge (%)	(Chemische Beschädigung) Phytotoxizität
No.42	1.0	100	keine
	0.5	100	"
	0.1	97.5	"
No.43	1.0	97.5	"
	0.5	85.0	"
	0.1	77.5	"
No.44	1.0	100	"
	0.5	97.5	"
	0.1	95.0	"
No.45	1.0	100	"
	0.5	97.5	"
	0.1	92.5	"
No.46	1.0	100	"
	0.5	100	"
	0.1	95.0	"
No.47	1.0	100	"
	0.5	95.0	"
	0.1	83.3	"
No.48	1.0	100	"
	0.5	100	"
	0.1	92.5	"
No.49	1.0	100	"
	0.5	100	"
	0.1	100	"
No.50	1.0	100	"
	0.5	100	"
	0.1	100	"

Verbindung	Konzentration (%)	Anteil der normal gewachsenen Keimlinge (%)	(Chemische Beschädigung) Phytotoxizität
No. 51	1.0	100	keine
	0.5	100	"
	0.1	100	"
No. 52	1.0	100	"
	0.5	100	"
	0.1	100	"
Benlate benetzbares Pulver 50 %	1.0	97.5	"
	0.5	77.5	"
	0.1	45.0	"
unbehandelter Topf	-	0.0	"

Benlate: Methyl-1-(butylcarbamoyl)-2-benzimidazolyl-N-methyl-carbamat

Versuch 6

"Methode der Behandlung mit einer Aufschlammung"

Es wird jeweils ein benetzbares Pulver (Mittel Nr. 2) mit Wasser verdünnt und wobei eine Lösung mit einem Gehalt an 25 000, 10 000 und 5 000 ppm der aktiven Verbindung erhalten wird. 2 ml der Lösung werden mit 100 g Baumwollsaamen vermischt und die Mischung wird gerührt, um die aktive Verbindung gleichförmig auf der Oberfläche zu verteilen. Die Konzentration des aktiven Bestandteils in den Baumwollsaamen beträgt 0,05, 0,02, 0,01 %.

Auf Weizenkleie kultivierte *Rhizoctonia Solani* werden mit Erde auf das 40-fache verdünnt. Die *Rhizoctonia Solani* enthaltende Erde wird in je einen Topf mit einem Durchmesser von 15 cm gefüllt und 20 Samen (behandelte Baumwollsaamen) werden in die Erde gegeben. Der Topf wird sodann in ein Treibhaus gestellt bis die Pflanzen zum zweiblättrigen Stadium gewachsen sind und dann werden die Pflanzen im Pflanzenraum bei 25 °C und einer spezifischen Feuchtigkeit von 90 % während 2 Tagen gehalten. Die normal gewachsenen Keimlinge werden gezählt. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle 6 zusammengestellt. Für jeden Test werden drei Töpfe verwendet.

Tabelle 6

Verbindung	Konzentration (%)	Anteil der normal gewachsenen Keimlinge (%)	(Chemische Beschädigung) Phytotoxizität
No. 2	0.05	100	keine
	0.02	100	"
	0.01	100	"
No. 16	0.05	100	"
	0.02	100	"
	0.01	100	"
No. 26	0.05	100	"
	0.02	100	"
	0.01	96.7	"
No. 27	0.05	100	"
	0.02	100	"
	0.01	100	"
No. 31	0.05	100	"
	0.02	100	"
	0.01	100	"
No. 32	0.05	100	"
	0.02	96.7	"
	0.01	86.7	"

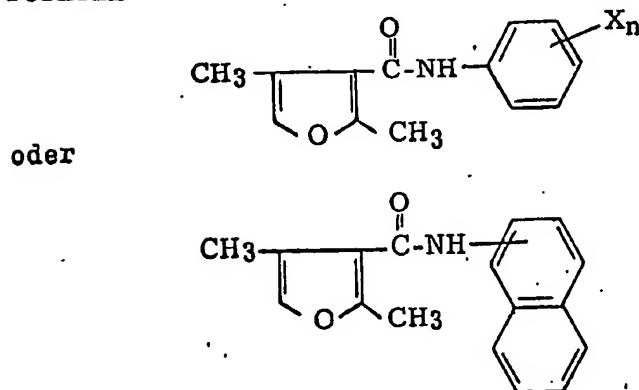
Fortsetzung

Tabelle 6

2409011

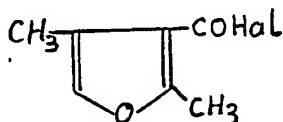
Verbindung	Konzentration (%)	Anteil der nor- mal gewachsenen Keimlinge (%)	(Chemische Beschädigung) Phytotoxisi- tät
Benlate 50 % benetz- bares Pulver	0,05	66,7	keine
(Methyl-1-(butyl- carbamoyl)-2-benz- imidazolyl-carba- mat)	0,02	33,3	"
	0,01	13,3	"
Captan 50 % benetz- bares Pulver	0,05	43,3	"
(N-Trichlormethyl- thio-4-cyclohexan- 1,2-dicarboximid)	0,02	16,7	"
	0,01	3,3	"
TMTD benetzbares Pulver	0,05	46,7	"
	0,02	16,7	"
(Bis-(dimethyl-thio- carbamoyl)-disulfid)	0,01	6,7	"
nicht behandelter Topf	-	0	-

1. 2,4-Dimethyl-3-carboxanilido-furanverbindungen der Formeln

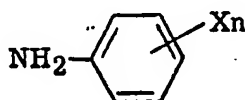


wobei X ein Halogenatom oder eine Alkyl-, Hydroxyl-, Alkoxy-, Alkenyloxy-, Alkynyloxy-, Trifluormethyl-, Phenyl-, Cyano- oder Acetylgruppe oder eine mit Metall substituierte Hydroxylgruppe bedeutet oder eine Kombination dieser Gruppen oder Atome und wobei n eine ganze Zahl von 1 bis 3 bedeutet.

2. Verfahren zur Herstellung der 2,4-Dimethyl-3-carboxanilido-furanverbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung der Formel

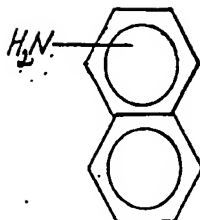


wobei Hal ein Halogenatom bedeutet mit einer Verbindung der Formel



2409011

oder



umsetzt,

wobei X und n die oben angegebene Bedeutung haben, worauf man, falls $n = 1$ oder 2 gilt und falls eine der Gruppen X eine -OH-Gruppe oder eine -O-Metallgruppe ist, die erhaltene Verbindung mit einer Verbindung der allgemeinen Formel



wobei R' eine Alkyl-, Alkenyl- oder Alkynylgruppe und Y ein Halogenatom bedeuten, in Gegenwart einer Base umgesetzt.

3. Schädlingsbekämpfungsmittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt der 2,4-Dimethyl-3-carboxamido-furanverbindungen gemäß Anspruch 1.

4. Schädlingsbekämpfungsmittel nach Anspruch 3, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einem inerten Trägermaterial.